

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5495570号
(P5495570)

(45) 発行日 平成26年5月21日 (2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日 (2014.3.14)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 61/12 (2006.01) CO8G 61/12
CO7D 495/04 (2006.01) CO7D 495/04 I O I
 CO7D 495/04 CSP

請求項の数 25 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2008-552566 (P2008-552566)	(73) 特許権者	507371168
(86) (22) 出願日	平成19年1月25日 (2007.1.25)		ユニバーシティ オブ フロリダ リサー
(65) 公表番号	特表2009-524737 (P2009-524737A)		チ ファンデーション インコーポレーテ
(43) 公表日	平成21年7月2日 (2009.7.2)		ッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/061016		アメリカ合衆国 フロリダ州 ゲーンズビ
(87) 国際公開番号	W02007/087587		ル グリントー ホール 223
(87) 国際公開日	平成19年8月2日 (2007.8.2)	(74) 代理人	100102978
審査請求日	平成21年11月10日 (2009.11.10)		弁理士 清水 初志
(31) 優先権主張番号	60/762,398	(74) 代理人	100119507
(32) 優先日	平成18年1月26日 (2006.1.26)		弁理士 刑部 俊
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100128048
			弁理士 新見 浩一
		(74) 代理人	100129506
			弁理士 小林 智彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーアルキレンジオキシ複素環の化学的脱官能化

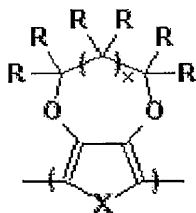
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

脱官能化(defunctionalized)アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを調製する方法であって、以下の段階を含む方法：

ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーおよび少なくとも1種の第一の溶媒を含む溶液を提供する段階であって、

前記ポリマーまたはコポリマーのポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位が以下を含み：



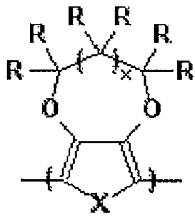
〔式中、xは0から3であり；XはS、O、またはNR''であり；かつRは独立に、H、-(CH₂)_m-Y C(O)R'、-(CH₂)_m-C(O)YR'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vYC(O)R'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vC(O)YR'、-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wYC(O)R']_{3-y-z}、または-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wC(O)YR']_{3-y-z}であり、ここで少なくとも2つのR基は、-(CH₂)_m-YC(O)R'、-(CH₂)_m-C(O)YR'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vYC(O)R'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vC(O)YR'、-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wYC(O)R']_{3-z}、または-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wC(O)YR']_{3-z}であり；mは1から8であり；yは0から2であり

；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり；YはO、S、またはNR''であり、R'は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、R''は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、かつR'''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、CH₂C(O)OR''''、またはCH₂OC(O)R''''であり、ここでR''''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、またはアルキルアリールである。〕、

前記第一の溶媒が、クロロホルム、塩化メチレン、酢酸エチル、トルエン、およびテトラヒドロフランからなる群より選択される、段階；および

ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを、切断試薬、および水、メタノール、またはエタノールを含む第二の溶媒を含む溶液の存在下、重合度が10から1,000の、脱官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーに脱官能化する段階であって、

脱官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位が以下を含み：



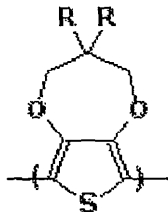
〔式中、xは0から3であり；XはS、O、またはNR''''であり；かつRは独立に、H、-(CH₂)_m-Z、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vZ、または-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wZ]_{3-y-z}であり、ここで少なくとも2つのR基は、-(CH₂)_m-Z、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vZ、または-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wZ]_{3-y-z}であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり、かつZは、OH、NHR''、SH、またはC(O)OHであり；R''は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり；かつR'''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、CH₂C(O)OR''''、またはCH₂OC(O)R''''であり、ここでR''''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、またはアルキルアリールである。〕、

ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環単位の比率が0.1から1.0であり、

脱官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーは、第二の溶媒に不溶性である、段階。

【請求項2】

ポリマーまたはコポリマーのポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位が以下を含む、請求項1記載の方法：



式中、Rは、-(CH₂)_m-YC(O)R'、-(CH₂)_m-C(O)YR'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vYC(O)R'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vC(O)YR'、-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wYC(O)R']_{3-z}、または-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wC(O)YR']_{3-z}であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり；YはO、S、またはNR''であり；R'は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり；かつR''は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基である。

10

20

30

40

50

【請求項 3】

溶媒を除去する段階をさらに含む、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

除去を 100 以下の温度で行う、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

除去を 1 気圧以下の圧で行う、請求項 3 または 4 記載の方法。

【請求項 6】

切断試薬が、水またはアルコールである、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

変換反応を促進するために触媒を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 8】

触媒が、アルカリ金属水酸化物である、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

脱官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを続いて溶媒で抽出する、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

脱官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを、続いて第二の圧で第二の温度まで加熱して、切断段階から生じる不純物を実質的に除去する、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 11】

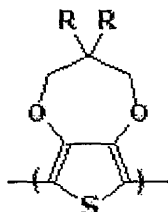
第二の温度が 100 以下である、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

第二の圧が 1 気圧以下である、請求項 10 または 11 記載の方法。

【請求項 13】

脱官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位が以下を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の方法：



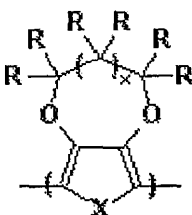
30

式中、Rは、 $-(CH_2)_m-Z$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり；かつZは、OH、NHR'、SH、またはC(O)OHであり；R'は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基である（c 1。2のR'に対応）。

【請求項 14】

単独でまたは組み合わせて、以下の構造のポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位を含む、ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーであって：

40



式中、xは0から3であり；XはS、O、またはNR''であり；かつRは独立に、H、 $-(CH_2)_m-Y$ 、 $C(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-y-z}$ で

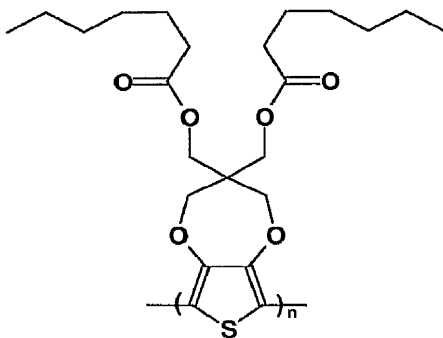
50

あり、ここで少なくとも2つのR基は、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-y-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり；YはO、S、またはNR'であり；R'は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり；R''は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり；かつR'''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、 $CH_2C(O)OR''''$ 、または $CH_2OC(O)R''''$ であり、ここでR''''は、H、炭素1から12個の直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、またはアルキルアリールであり；かつ

10
 コポリマーの重合度が10から1,000であり、かつポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位の比率が0.1から1.0である、
 ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマー。

【請求項15】

ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーが



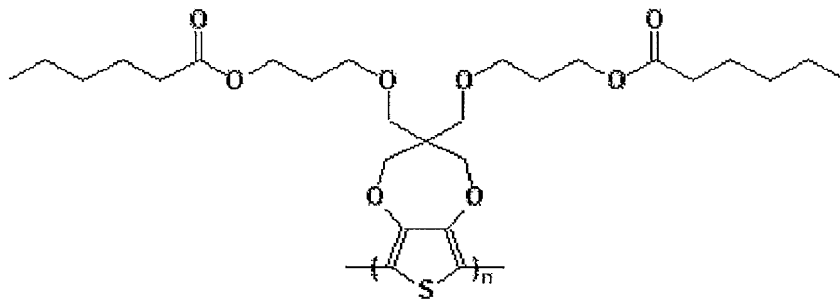
を含み、

式中、nは10から1,000である

請求項14記載のポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマー。

【請求項16】

ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーが



を含み、

式中、nは10から1,000である

請求項14記載のポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマー。

【請求項17】

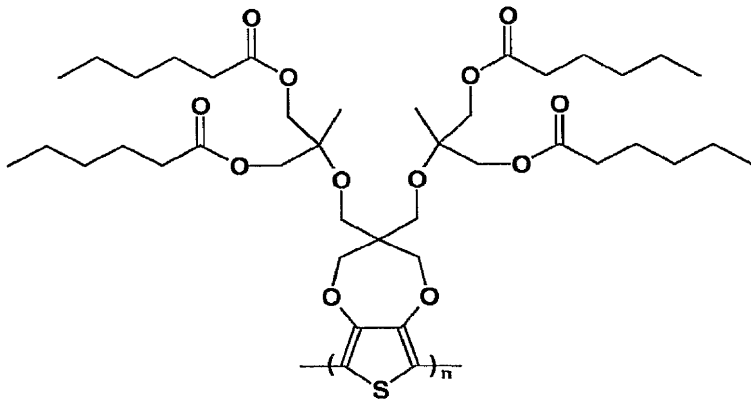
ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーが

10

20

30

40



10

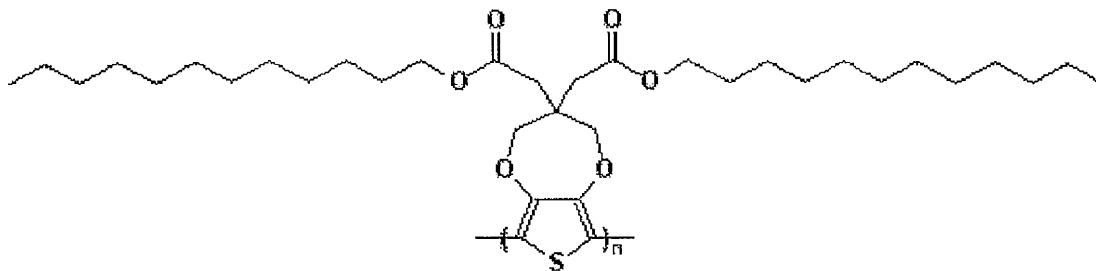
を含み、

式中、nは10から1,000である

請求項14記載のポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマー。

【請求項18】

ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーが



20

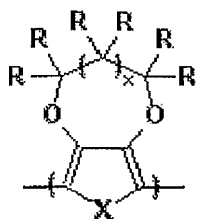
を含み、

式中、nは10から1,000である

請求項14記載のポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマー。

【請求項19】

単独または組み合わせて、以下の構造のポリヒドロキシ官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位を含む、ポリヒドロキシ官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマーであって：



30

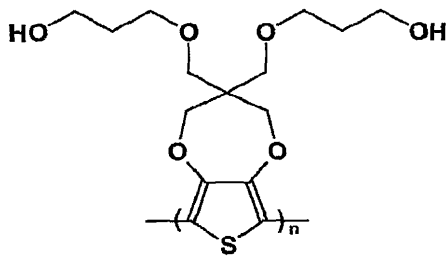
式中、xは0から3であり；XはS、O、またはNR'''であり；かつRは独立に、H、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つのR基は、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり、かつZは、OHであり；かつR'''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、 $CH_2C(O)OH$ 、または CH_2OH である、

40

ポリヒドロキシ官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマー。

【請求項20】

前記ポリヒドロキシ官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマーが



を含み、

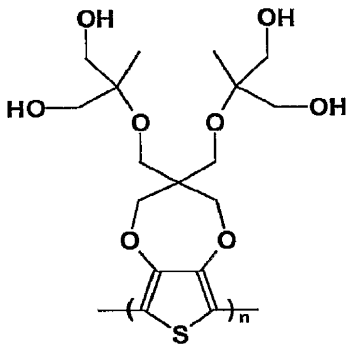
式中、 n は10から1,000である

請求項 19 記載の官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマー。

10

【請求項 2 1】

前記ポリヒドロキシ官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマーが



20

を含み、

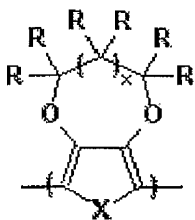
式中、 n は10から1,000である

請求項 19 記載の官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマー。

【請求項 2 2】

単独または組み合わせて、以下の構造のポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位を含む、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマーであって

30



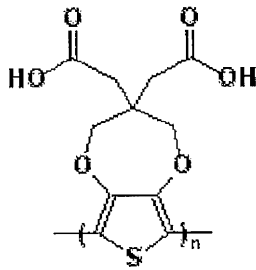
式中、 x は0から3であり； X はS、O、または NR''' であり；かつ R は独立に、 H 、 $-(CH_2)_m-Z$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つの R 基は、 $-(CH_2)_m-Z$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$ であり； m は1から8であり； y は0から2であり； z は0から2であり； $y+z$ は0から2であり； w は1から8であり； v は2から8であり、かつ Z は、 NHR' 、 SH 、または $C(O)OH$ であり； R' は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり；かつ R''' は、 H 、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、 $CH_2C(O)OH$ 、または CH_2OH である、

40

ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマー。

【請求項 2 3】

前記ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマーが



を含み、

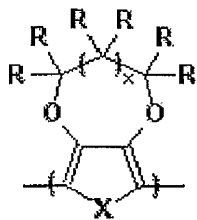
式中、 n は10から1,000である

10

請求項 2 2 記載の官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーもしくはコポリマー。

【請求項 2 4】

組み合わせて、以下の構造のポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位を含む、ポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環コポリマーであって：



20

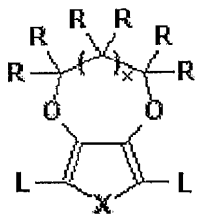
式中、 x は0から3であり； X はS、O、または NR' であり；かつ R は独立に、H、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-Z}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-O}-(\text{CH}_2)_v\text{Z}$ 、または $-(\text{CH}_2)_m\text{-OCH}_2[(\text{CH}_2)_w\text{Z}]_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つの R 基は、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-Z}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-O}-(\text{CH}_2)_v\text{Z}$ 、または $-(\text{CH}_2)_m\text{-OCH}_2(\text{CH}_3)_y[(\text{CH}_2)_w\text{Z}]_{3-y-z}$ であり； m は1から8であり； y は0から2であり； z は0から2であり； $y+z$ は0から2であり； w は1から8であり； v は2から8であり、かつ Z は、 NHR' 、 SH 、または $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ であり； R' は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり；かつ R'' は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、または $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ である、

30

ポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環コポリマー。

【請求項 2 5】

以下を含むポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)の調製のための単量体：



40

式中、 x は0から3であり； X はS、O、または NR' であり； L は、H、I、Br、Cl、 $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ 、または $\text{B}(\text{OR}'')_2$ であり、ここで R'' は、H、メチル、エチルであるか、または2つの R'' 基はエチレンもしくはプロピレン単位の末端として組み合わせられ；かつ R は独立に、H、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-YC}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-C}(\text{O})\text{YR}'$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-O}-(\text{CH}_2)_v\text{YC}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-O}-(\text{CH}_2)_v\text{C}(\text{O})\text{YR}'$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-OCH}_2(\text{CH}_3)_y[(\text{CH}_2)_w\text{YC}(\text{O})\text{R}']_{3-z}$ 、または $-(\text{CH}_2)_m\text{-OCH}_2(\text{CH}_3)_y[(\text{CH}_2)_w\text{C}(\text{O})\text{YR}']_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つの R 基は、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-YC}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-C}(\text{O})\text{YR}'$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-O}-(\text{CH}_2)_v\text{YC}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-O}-(\text{CH}_2)_v\text{C}(\text{O})\text{YR}'$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-OCH}_2(\text{CH}_3)_y[(\text{CH}_2)_w\text{YC}(\text{O})\text{R}']_{3-z}$ 、または $-(\text{CH}_2)_m\text{-OCH}_2(\text{CH}_3)_y[(\text{CH}_2)_w\text{C}(\text{O})\text{YR}']_{3-z}$ であり； m は1から8であり； y は0から2であり； z は0から2であり； $y+z$ は0から2であり； w は1から8であり； v は2から8であ

50

り；YはO、S、またはNR''であり、R'は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、R''は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、かつR'''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、CH₂C(O)OR''''、またはCH₂OC(O)R''''であり、ここでR''''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、またはアルキルアリールである。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明はポリアルキレンジオキシ複素環の生成法および得られる組成物を目的とする。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

導電性ポリマーはその適度な移動度および光学的特性を可逆的に変える能力ゆえに多大な興味を生み出してきた。導電性ポリマーからの市販の製品は既存の技術における代替材料から作られた製品よりも費用対効果が高く、加工が容易で、重量が軽く、柔軟性に富む可能性がある。導電性ポリマーの一種であるポリ複素環にはポリチオフェン、ポリピロール、およびポリフランが含まれ、これらは周知の導電性ポリマーである。より具体的には、導電性ポリマー、ポリ(3,4-アルキレンジオキシ複素環)はエレクトロクロミック装置、光起電性装置、透過性導体、帯電防止コーティングにおいて、および発光ダイオードにおける正孔輸送層として広範に研究されてきた。複素環上の3,4-アルキレンジオキシ架橋は、架橋がポリマーの主鎖において望ましくない構造変化を引き起こさず、かつ酸素置換基の電子供与効果が共役ポリマーのHOMOを高め、そのバンドギャップを低減する、改変ポリ複素環を可能にする。

【0003】

無置換ポリ(3,4-アルキレンジオキシ複素環)、例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、または小さい、もしくは極性の高い置換基を有するポリ(3,4-アルキレンジオキシ複素環)の加工における欠点は、それらの低い溶解性に起因する。しかし、溶解性が低いということは、これらの導電性ポリマーを含む製造した装置の適用の多くで導電性ポリマー加工後の望ましい特徴である。可溶性フィルムを不溶性にする加工法は、有機発光ダイオードおよび光電池などの多層装置構造において有用である。ポリ(3,4-アルキレンジオキシチオフェン)の加工は主に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホナートなどの高分子電解質存在下、アルキレンジオキシチオフェンの酸化型の水溶性分散液の沈着に頼ってきた。しかし、ポリスチレンスルホナート高分子電解質の酸性の性質は装置の品質に有害な影響を有する。

【0004】

ポリ(3,4-アルキレンジオキシチオフェン)の溶解性は、所望の溶媒と相互作用する置換基の存在によって増強することができる。例えば、エチレン架橋上のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)に長いアルキル側鎖の置換基を導入すると、無置換ポリマーに比べてバンドギャップを著しく増大させることなくポリマーが可溶化する。ポリチオフェン加工のための最近のアプローチは、適当な置換基の存在による可溶性ポリチオフェンを装置基体上に沈着させ、続いて置換基の除去によりポリチオフェンを不溶性状態にすることである。このアプローチは本質的には望ましいが、これを達成してきた様式にはいくつかの欠点がある。可溶性ポリ(3,4-アルキレンジオキシ複素環)を不溶性ポリ(3,4-アルキレンジオキシ複素環)に変換する効率的で対費用効果の高い方法は、これらの導電性ポリマーを用いる装置の作製を容易にするために、いまだに望まれている。

【0005】

Holdcroftら(Chemistry of Materials 2002, 14, 3705 (非特許文献1))は、可溶性交互コポリマーフィルムを不溶性フィルムに変えるための、ジオキシチオフェンのコポリマ

10

20

30

40

50

ーにおける置換基切断を開示している。エチレンジオキシチオフエン反復単位と交互の11-ヒドロキシウンデシル置換チオフエン反復単位上のアルコール官能基を保護するために、テトラヒドロピラニル基を用いる。テトラヒドロピラニル基は酸触媒の使用により130℃以上に加熱すると切断される。続いてポリマーフィルムをクロロホルムで洗浄して未処理ポリマーを除去し、脱保護したアルコール置換ポリマーを所定の位置に残す。この方法の多くの適用にとって不利な点は、電子が多いジオキシチオフエン反復単位がチオフエン反復単位で希釈されるコポリマーの使用であり、これによってポリ(アルキレンジオキシチオフエン)ホモポリマーよりも電気光学的性質の品質が低下するためである。この方法のもう一つの不利な点は、コポリマーの損傷を引き起こしうる高温を必要とすることで、このコポリマーから作製した電子装置の寿命を短くする。さらに、酸の添加は電子装置の寿命および品質に影響をおよぼしうる。

10

【0006】

Shashidharら(Synthetic Metals 2004, 144, 101. (非特許文献2))は、導電性を高めるための一つの過フッ化エステルで置換されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)の側鎖切断を開示している。酸化剤およびイミダゾール中の単量体の溶液を調製し、基体上で溶液を遠心流延した後、フィルムを110℃に加熱することにより、ポリマーを合成する。イミダゾール非存在下での重合も開示されており、ここで重合により不溶性の絶縁フィルムが生じる。続いてフィルムをイミダゾール溶液に浸漬して、エステル側鎖を切断する。この方法の不利な点には以下が含まれる：過フッ化酸等価物の使用で、これはポリマーおよび環境制御を含むための処理の費用をかなり引き上げる；得られるポリマーが規則性または対称性でない可能性があり、規則性または対称性ポリマーに比べてポリマーの耐久性を低下させうる；および重合を基体上で行って酸化ポリマーを直接生じ、導電性ポリマーよりも中性ポリマーが望まれる多くの適用からこのアプローチの使用を制限する。

20

【0007】

したがって、可溶性ポリ(3,4-アルキレンジオキシ複素環)を不溶性ポリ(3,4-アルキレンジオキシ複素環)に変換する方法がいまだに必要とされており、不溶性の非酸化規則性ホモポリマーが妥当な費用および温度で必要とされる。望ましい方法は、ポリ(3,4-アルキレンジオキシ複素環)で作製した電子装置の品質を低下させ、寿命を短縮しうる、ドーパント、酸化剤、および短鎖オリゴマーを完全に除去するものでもある。

30

【0008】

【非特許文献1】Holdcroftら(Chemistry of Materials 2002, 14, 3705)

【非特許文献2】Shashidharら(Synthetic Metals 2004, 144, 101.)

【発明の開示】

【0009】

発明の概要

脱官能化(defunctionalized)アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを調製する方法は、重合度が10から1,000の、ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを提供する段階であって、ポリカルボン酸誘導体官能化(functionalized)アルキレンジオキシ複素環単位の比率が0.1から1.0であり、かつ一つまたは複数の共反復単位(co-repeating unit)が存在する場合、これらはチオフエン、ピチオフエン、テルチオフエン、3-メチルチオフエン、3-アルキルチオフエン(アルキル=C2からC20)、3-メトキシチオフエン、3-アルコキシチオフエン(アルコキシ=C2からC20)、3,4-エチレンジオキシチオフエン、3,4-プロピレンジオキシチオフエン、3,4-ブチレンジオキシチオフエン、ピロール、ピピロール、3-メチルピロール、3-アルキルピロール(アルキル=C2からC20)、3-メトキシピロール、3-アルコキシピロール(アルコキシ=C2からC20)、3,4-エチレンジオキシピロール、3,4-プロピレンジオキシピロール、3,4-ブチレンジオキシピロール、N-メチルピロール、N-アルキルピロール(アルキル=C2からC20)、N-メチル-3,4-エチレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-エチレンジオキシピロール(アルキル=C2からC20)、N-メチル-3,4-プロピレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-プロピレンジオキシピロール(アルキル=C2からC20)、カルバゾール、N-メチルカ

40

50

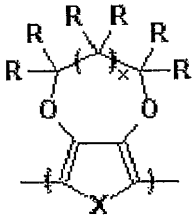
ルバゾール、およびN-アルキルカルバゾール（アルキル=C2からC20）からなる群より選択される単量体から誘導される、段階；およびポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを、重合度が10から1,000の、ポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを含む、脱官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーに変換する段階であって、ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環単位の比率が0.1から1.0であり、かつ一つまたは複数の共反復単位が存在する場合、これらはチオフエン、ピチオフエン、テルチオフエン、3-メチルチオフエン、3-アルキルチオフエン（アルキル=C2からC20）、3-メトキシチオフエン、3-アルコキシチオフエン（アルコキシ=C2からC20）、3,4-エチレンジオキシチオフエン、3,4-プロピレンジオキシチオフエン、3,4-ブチレンジオキシチオフエン、ピロール、ピピロール、3-メチルピロール、3-アルキルピロール（アルキル=C2からC20）、3-メトキシピロール、3-アルコキシピロール（アルコキシ=C2からC20）、3,4-エチレンジオキシピロール、3,4-プロピレンジオキシピロール、3,4-ブチレンジオキシピロール、N-メチルピロール、N-アルキルピロール（アルキル=C2からC20）、N-メチル-3,4-エチレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-エチレンジオキシピロール（アルキル=C2からC20）、N-メチル-3,4-プロピレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-プロピレンジオキシピロール（アルキル=C2からC20）、カルバゾール、N-メチルカルバゾール、およびN-アルキルカルバゾール（アルキル=C2からC20）からなる群より選択される単量体から誘導される段階、を含む。

10

【0010】

20

ポリマーまたはコポリマーのポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位は以下の構造を有する：



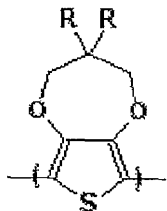
式中、xは0から3であり；XはS、O、またはNR''であり；かつRは独立に、H、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つのR基は、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり；YはO、S、またはNR''であり、R'は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、R''は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、かつR'''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、 $CH_2C(O)OR''''$ 、または $CH_2OC(O)R''''$ であり、ここでR''''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、またはアルキルアリールである。

30

40

【0011】

ポリマーまたはコポリマーのポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位は好ましくは以下である：



50

式中、Rは、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり；YはO、S、またはNR''であり、R'は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、かつR''は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基である。

【0012】

ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを溶媒中で提供することができ、溶媒はクロロホルム、塩化メチレン、酢酸エチル、トルエン、およびテトラヒドロフランからなる群より選択される少なくとも一つの溶媒であり得る。方法は、溶媒を除去してフィルムを生成する段階を含みうる。溶媒は100 以下の温度および1気圧以下の圧で除去することができる。

10

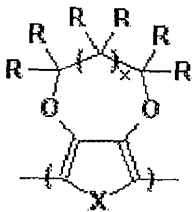
【0013】

変換反応は、熱によって、光化学作用によって、または切断試薬の添加によって起こりうり、ここで切断試薬は水またはアルコールであり得、アルカリ金属水酸化物などの触媒を含みうる。切断試薬を用いる場合、これをポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを溶解しない第二の溶媒中で導入することができ、水、メタノール、またはエタノールであり得る。いったん脱官能化が起これば、脱官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを溶媒で抽出することができる。次いで、このポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーを、第二の圧で第二の温度まで加熱して、切断段階から生じる不純物を除去することができる。この第二の温度は好ましくは1気圧以下の圧で100 以下である。

20

【0014】

この方法は、以下の構造の一つまたは複数の脱官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位を有するポリマーまたはコポリマーを生じる：

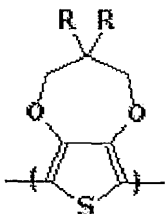


30

式中、xは0から3であり；XはS、O、またはNR'''であり；かつRは独立に、H、 $-(CH_2)_m-Z$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つのR基は、 $-(CH_2)_m-Z$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり、かつZはOH、NHR'、SH、またはC(O)OHであり；かつR'''は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、 $CH_2C(O)OH$ 、または CH_2OH である。

【0015】

この方法は、好ましくは以下であり得る一つまたは複数の脱官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位を有するポリマーまたはコポリマーを生じる：



40

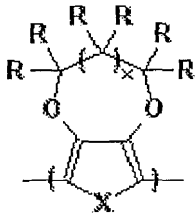
式中、Rは、 $-(CH_2)_m-Z$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8で

50

あり； v は2から8であり、かつ Z はOH、NHR'、SH、またはC(O)OHである。

【0016】

ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーは、単独または組み合わせて、以下の構造のポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位であり得：



10

式中、 x は0から3であり； X はS、O、またはNR'''であり；かつ R は独立に、H、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つの R 基は、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり； m は1から8であり； y は0から2であり； z は0から2であり； $y+z$ は0から2であり； w は1から8であり； v は2から8であり； Y はO、S、またはNR''であり、 R' は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、 R'' は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、かつ R''' は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、またはアルキルアリール、 $CH_2C(O)OR''''$ 、または $CH_2OC(O)R''''$ であり、ここで R'''' は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリールであり；かつ、一つまたは複数の複素環反復単位が、チオフェン、ピチオフェン、テルチオフェン、3-メチルチオフェン、3-アルキルチオフェン（アルキル=C2からC20）、3-メトキシチオフェン、3-アルコキシチオフェン（アルコキシ=C2からC20）、3,4-エチレンジオキシチオフェン、3,4-プロピレンジオキシチオフェン、3,4-ブチレンジオキシチオフェン、ピロール、ピピロール、3-メチルピロール、3-アルキルピロール（アルキル=C2からC20）、3-メトキシピロール、3-アルコキシピロール（アルコキシ=C2からC20）、3,4-エチレンジオキシピロール、3,4-プロピレンジオキシピロール、3,4-ブチレンジオキシピロール、N-メチルピロール、N-アルキルピロール（アルキル=C2からC20）、N-メチル-3,4-エチレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-エチレンジオキシピロール（アルキル=C2からC20）、N-メチル-3,4-プロピレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-プロピレンジオキシピロール（アルキル=C2からC20）、カルバゾール、N-メチルカルバゾール、およびN-アルキルカルバゾール（アルキル=C2からC20）からなる群より選択される単量体から誘導され、ここでコポリマーの重合度は10から1,000であり、かつポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位の比率は0.1から1.0である。

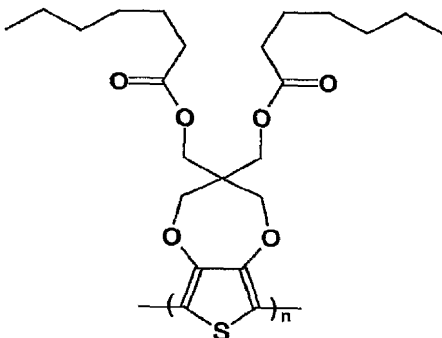
20

30

【0017】

ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)は

40

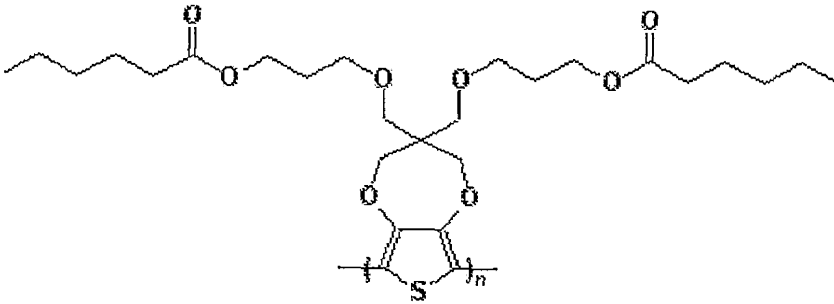


であり得、式中、 n は10から1,000である。

50

【0018】

ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)は

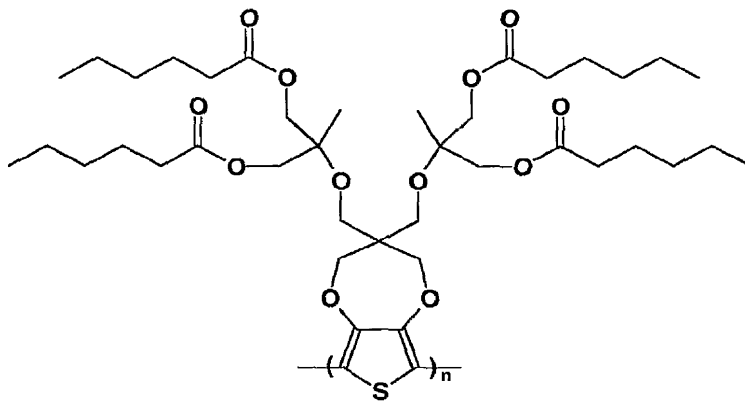


10

であり得、式中、nは10から1,000である。

【0019】

ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)は

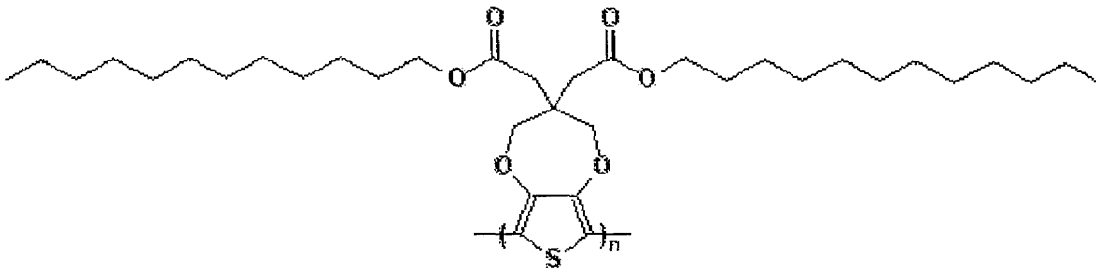


20

であり得、式中、nは10から1,000である。

【0020】

ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)は



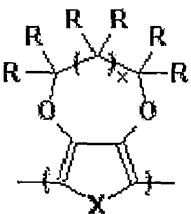
30

を含み、式中、nは10から1,000である。

【0021】

ポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーまたはコポリマーは、単独または組み合わせて、以下の構造のポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位であり得：

40



式中、xは0から3であり；XはS、O、またはNR'であり；かつRは独立に、H、 $-(CH_2)_m-Z$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つの

50

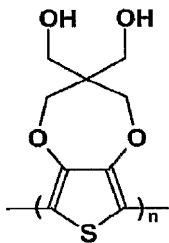
R基は、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-Z}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{-O-(CH}_2)_v\text{Z}$ 、または $-(\text{CH}_2)_m\text{-OCH}_z(\text{CH}_3)_y[(\text{CH}_2)_w\text{Z}]_{3-y-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり、かつZは、OH、NHR'、SH、またはC(O)OHであり；かつR'''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、 $\text{CH}_2\text{C(O)OH}$ 、または CH_2OH であり；かつ、一つまたは複数の複素環反復単位が、チオフェン、ピチオフェン、テルチオフェン、3-メチルチオフェン、3-アルキルチオフェン（アルキル=C2からC20）、3-メトキシチオフェン、3-アルコキシチオフェン（アルコキシ=C2からC20）、3,4-エチレンジオキシチオフェン、3,4-プロピレンジオキシチオフェン、3,4-ブチレンジオキシチオフェン、ピロール、ピピロール、3-メチルピロール、3-アルキルピロール（アルキル=C2からC20）、3-メトキシピロール、3-アルコキシピロール（アルコキシ=C2からC20）、3,4-エチレンジオキシピロール、3,4-プロピレンジオキシピロール、3,4-ブチレンジオキシピロール、N-メチルピロール、N-アルキルピロール（アルキル=C2からC20）、N-メチル-3,4-エチレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-エチレンジオキシピロール（アルキル=C2からC20）、N-メチル-3,4-プロピレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-プロピレンジオキシピロール（アルキル=C2からC20）、カルバゾール、N-メチルカルバゾール、およびN-アルキルカルバゾール（アルキル=C2からC20）からなる群より選択される単量体から誘導され、ここでコポリマーの重合度は10から1,000であり、かつポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位の比率は0.1から1.0である。

10

【0022】

20

官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーは

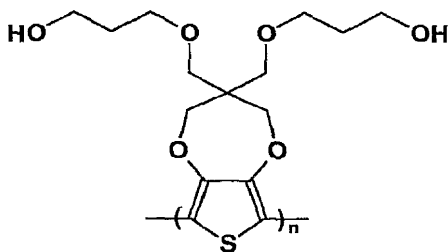


であり得、式中、nは10から1,000である。

【0023】

30

官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーは

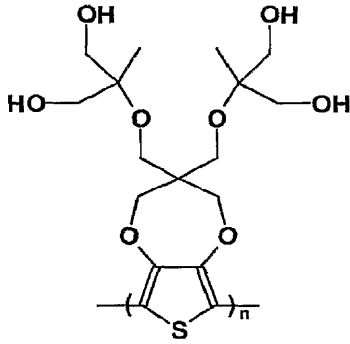


であり得、式中、nは10から1,000である。

【0024】

40

官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーは

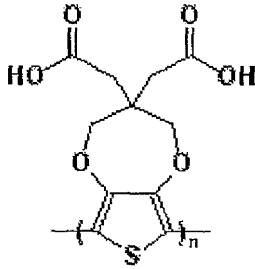


10

であり得、式中、nは10から1,000である。

【0025】

官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーは

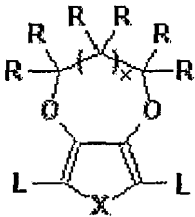


20

であり得、式中、nは10から1,000である。

【0026】

ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)の調製のための単量体は以下の構造を有しうる：



30

式中、xは0から3であり；XはS、O、またはNR''''であり；Lは、H、I、Br、Cl、OC(O)CF₃、またはB(OR''''')₂であり、ここでR''''は、H、メチル、エチルであるか、または2つのR''''基は、エチレンもしくはプロピレン単位の末端として組み合わせられ；かつRは独立に、H、-(CH₂)_m-YC(O)R'、-(CH₂)_m-C(O)YR'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vYC(O)R'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vC(O)YR'、-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wYC(O)R']_{3-z}、または-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wC(O)YR']_{3-z}であり、ここで少なくとも2つのR基は、-(CH₂)_m-YC(O)R'、-(CH₂)_m-C(O)YR'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vYC(O)R'、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_vC(O)YR'、-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wYC(O)R']_{3-z}、または-(CH₂)_m-OCH₂(CH₃)_y[(CH₂)_wC(O)YR']_{3-z}であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり；YはO、S、またはNR''であり、R'は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、R''は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、かつR'''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、CH₂C(O)OR''''、またはCH₂C(O)OR''''であり、ここでR''''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、またはアルキルアリールである。

40

【0027】

発明の詳細な説明

不溶性ポリ(アルキレンジオキシ複素環)フィルムの生成法を本明細書において記載する。この方法は、ポリマー溶液を溶液から噴霧、遠心、または液滴流延して厚さ25から5,00

50

0nmの薄膜を形成しうるような、一般的な有機溶媒中で十分な溶解性を有するポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位を含むポリマーの調製を含む。ポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーフィルムを、ポリマーフィルムの溶媒ではない第二の溶媒中の相補的反応物の溶液に浸漬することにより不溶性とし、任意に溶媒の沸点よりも低い温度で加熱して、ポリマー中のカルボン酸誘導体を反応させてポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化(アルキレンジオキシ複素環)反復単位を得た後に第一の溶媒および実質的にすべての溶媒に不溶性のフィルムを生じる。第二の溶媒は相補的反応物であり得る。次いで、最終のポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)フィルムを、任意に冷却し、相補的反応物溶液の溶媒または別の溶媒で洗浄し、100 よりも低い温度で減圧乾燥する。一般に、この方法は100 以下の温度および1気圧以下の圧で行うことが好ましいが、当業者であれば反復単位、溶媒基質および他の成分がより高温および高圧に耐受することができ、フィルム生成の他の条件がこれらの条件の使用を促進すると思われる、より高温および高圧であり得る加工条件を特定することができる。この方法により、ポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化アルキレンジオキシ複素環ポリマーの中性型におけるフィルムの単離が可能になる。

10

【0028】

本発明の方法において用いるポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環反復単位を含むポリマーは、複数のポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環単量体のコポリマーおよび他の共重合可能な複素環単量体のコポリマーでもあり得る。これらのコポリマーを調製するために用いる複素環単量体の中には、チオフエン、ピチオフエン、テルチオフエン、3-メチルチオフエン、3-アルキルチオフエン(アルキル=C2からC20)、3-メトキシチオフエン、3-アルコキシチオフエン(アルコキシ=C2からC20)、3,4-エチレンジオキシチオフエン、3,4-プロピレンジオキシチオフエン、3,4-ブチレンジオキシチオフエン、ピロール、ピピロール、3-メチルピロール、3-アルキルピロール(アルキル=C2からC20)、3-メトキシピロール、3-アルコキシピロール(アルコキシ=C2からC20)、3,4-エチレンジオキシピロール、3,4-プロピレンジオキシピロール、3,4-ブチレンジオキシピロール、N-メチルピロール、N-アルキルピロール(アルキル=C2からC20)、N-メチル-3,4-エチレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-エチレンジオキシピロール(アルキル=C2からC20)、N-メチル-3,4-プロピレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-プロピレンジオキシピロール(アルキル=C2からC20)、カルバゾール、N-メチルカルバゾール、およびN-アルキルカルバゾール(アルキル=C2からC20)がある。当業者であれば、この群の単量体のどれを任意の個々の本発明のポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環単量体またはその組み合わせと共重合しうるかを見分けることができる。当業者であれば、本発明のポリカルボン酸誘導体官能化アルキレンジオキシ複素環単量体と共重合しうる他の公知の複素環単量体を特定することができる。

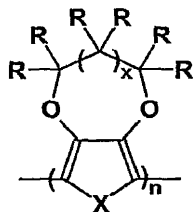
20

30

【0029】

新規ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)ホモポリマーは以下の一般構造を有する：

40



式中、nは10から1,000であり；xは0から3であり；XはS、O、またはNR''であり；かつRは独立に、H、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(C$

50

$H_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つのR基は、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり；YはO、S、またはNR''であり、R'は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、R''は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、かつR'''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、 $CH_2C(O)OR''''$ 、または $CH_2O(C)R''''$ であり、ここでR''''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、またはアルキルアリールである。有機溶媒中の望ましい溶解性は、少なくとも2つの置換基Rが水素ではないが、置換基がカルボン酸誘導体を含む場合に達成される。これらの新規ポリマーは、ポリマーの反復単位間の結合が単量体では水素原子に置き換えられている、対応する新規単量体から調製される。これらの単量体およびポリマーへの合成経路は以下の具体的実施例で示す。

10

【0030】

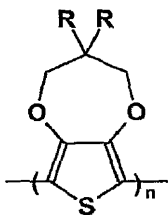
ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)のフィルム生成後、ポリマーを上式の(1)で示される相補的構造のポリヒドロキシ、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)に変換することができ、式中、nは10から1,000であり；xは0から3であり；XはS、O、またはNR''''であり；かつRは独立に、H、 $-(CH_2)_m-Z$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つのR基は、 $-(CH_2)_m-Z$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり、かつZはOH、NHR'、SH、またはC(O)OHであり；かつR''''は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、 $CH_2C(O)OHR''''$ または CH_2OH である。変換は切断する官能基に応じて酸または塩基で行うことができる。酸または塩基の溶媒は、出発ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシチオフエン)フィルムおよび最終ポリヒドロキシ、ポリチオール、ポリアミノ、またはポリカルボン酸官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)フィルムが不溶性であるような、水、メタノール、エタノール、他の有機溶媒またはその混合物であり得る。ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)が、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ 、YはOであり、かつR'は分枝アルキル構造 $-C(CH_3)_2R''''$ を有し、ここでR''''は、炭素1から9個の、直鎖アルキル鎖であるR基で置換されている場合、エステルは熱分解による切断に感受性で、カルボン酸およびアルケンを生成する。

20

30

【0031】

好ましいポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)は以下の構造の多エステル官能化ポリ(プロピレンジオキシチオフエン)である：



40

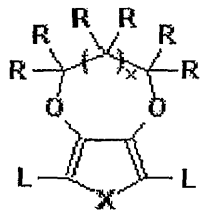
式中、nは10から1,000であり；Rは独立に、 $-(CH_2)_m-OC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)OR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vOC(O)R'$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wOC(O)R']_{3-z}$ であり；mは1から8であり；yは0から2であり；zは0から2であり；y+zは0から2であり；wは1から8であり；vは2から8であり；かつR'は、炭素1から12個の、直鎖または分枝鎖アルキル基である。これらの多エステル官能化ポリ(プロピレンジオキシチオフエン)のけん化により、上の式で示される相補的構造のポリヒドロキシ官能化ポリ(プロピレンジオキシチオフエン)またはポリ

50

カルボン酸官能化ポリ(プロピレンジオキシチオフエン) (式中、 n は10から100であり； R は独立に、 $-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)OH$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vOH$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wOH]_{3-z}$ であり； m は1から8であり； y は0から2であり； z は0から2であり； $y+z$ は0から2であり； w は1から8でありかつ v は2から8である)を得る。 m 、 v 、および w の値の変動、エステル基 R' のアルキル部分のサイズ変更、ならびに置換基毎のエステル基の数 $3-y-z$ の変動により、ポリマーの溶解性および他の特性を変えることができる。位置規則性ポリヒドロキシ官能化ポリ(プロピレンジオキシチオフエン)またはポリカルボン酸官能化ポリ(プロピレンジオキシチオフエン)の対称性は、不溶性フィルムの望ましい特性に寄与すると考えられる。

【0032】

ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)およびすべてのコポリマーは、任意の触媒、電気分解、熱分解、または他の化学的に誘導される方法により重合することができる新規複素環単量体の重合によって調製することができる。適当な公知の重合法を用いることにより、単量体は以下の構造のいずれかを有する：



式中、 x は0から3であり； X はS、O、または NR'''' であり； L は、H、I、Br、Cl、 $OC(O)CF_3$ 、または $B(OR''''')_2$ であり、ここで R''''' は、H、メチル、エチルであるか、または2つの R'''''' 基はエチレンもしくはプロピレン単位の末端として組み合わせられ；かつ R は独立に、H、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり、ここで少なくとも2つの R 基は、 $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ 、 $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ 、または $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ であり； m は1から8であり； y は0から2であり； z は0から2であり； $y+z$ は0から2であり； w は1から8であり； v は2から8であり； Y はO、S、または NR'' であり、 R' は、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、 R'' は、炭素1から6個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基であり、かつ R'''' は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、アルキルアリール、 $CH_2C(O)OR'''''$ 、または $CH_2OC(O)R'''''$ であり、ここで R''''' は、H、炭素1から12個の、直鎖、分枝鎖、環式または置換環式アルキル基、アリール、ベンジル、またはアルキルアリールである。

【0033】

ポリカルボン酸誘導体官能化ポリ(アルキレンジオキシ複素環)は、前述の官能化(アルキレンジオキシ複素環)反復単位を生じる複数の単量体のコポリマーであり得る。これは、前述の官能化(アルキレンジオキシ複素環)反復単位を生じる一つまたは複数の単量体、および一つまたは複数の複素環単量体のコポリマーでもあり得る。これらのコポリマーを調製するために用いる単量体の中には、チオフエン、ピチオフエン、テルチオフエン、3-メチルチオフエン、3-アルキルチオフエン(アルキル=C2からC20)、3-メトキシチオフエン、3-アルコキシチオフエン(アルコキシ=C2からC20)、3,4-エチレンジオキシチオフエン、3,4-プロピレンジオキシチオフエン、3,4-ブチレンジオキシチオフエン、ピロール、ピピロール、3-メチルピロール、3-アルキルピロール(アルキル=C2からC20)、3-メトキシピロール、3-アルコキシピロール(アルコキシ=C2からC20)、3,4-エチレンジオキシピロール、3,4-プロピレンジオキシピロール、3,4-ブチレンジオキシピロール、N-メチルピロール、N-アルキルピロール(アルキル=C2からC20)、N-メチル-3,4-エチレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-エチレンジオキシピロール(アルキル=C2からC20)、N-メチル-3,4-プロピレンジオキシピロール、N-アルキル-3,4-プロピレンジオキシピロ

ール（アルキル = C2からC20）、カルバゾール、N-メチルカルバゾール、およびN-アルキルカルバゾール（アルキル = C2からC20）がある。当業者であれば、本発明の実施において前述のポリカルボン酸誘導体官能化（アルキレンジオキシ複素環）の少なくとも一つと共重合しうる他の単量体を容易に特定することができる。これらのコポリマーにおけるポリカルボン酸誘導体官能化（アルキレンジオキシ複素環）単量体の比率は、可溶化ポリカルボン酸誘導体側鎖の長さおよび極性、分枝、ならびに他の特徴に応じて、99パーセントを超える比率から約20またはさらには10パーセントの範囲であり得る。

【0034】

本発明は、有機発光ダイオードにおける正孔輸送層；エレクトロクロミックウィンドウ、エレクトロクロミックミラー、およびエレクトロクロミックディスプレイにおける活性エレクトロクロム；電界効果トランジスタ、スーパーキャパシタ、バッテリー、光電池、および他の電子成分；電子紙；帯電防止導体；ならびに透過性導体として用いるための適用を有すると予想される。本発明のいくつかの態様のための化合物の調製、方法の実施、およびポリマーの特徴づけの主要点を非限定的実施例において示すが、これらは例示のために提供するものであり、本発明の全範囲を含むものではない。

【0035】

実施例1

エステル誘導体3,4-プロピレンジオキシチオフエン（ProDOT）を、図1に示すとおり、3,3-ビス（プロモメチル）-3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピン（ProDOT(CH₂Br)₂）をK₂CO₃を用いてカルボン酸で置換することにより合成した。この反応はエステルを生成し、これを加水分解して3,3-ビス（ヒドロキシメチル）-3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピン（ProDOT(CH₂Br)₂）（ProDOT(CH₂OH)₂）を高収率で得ることができる。ProDOT(CH₂OH)₂は新しいProDOT構造への多用途の構築ブロックであり得、ProDOT(CH₂Br)₂のウィリアムソンエーテル化によって合成する化合物の全収率を改善しうる。

【0036】

実施例2

エステル置換ProDOTを合成するための第二の方法は、ProDOT(CH₂Br)₂からのアルコールの合成と、続くアシル化で始まる。ProDOT(CH₂OC₃H₆OH)、3,3-ビス(3-ヒドロキシプロポキシメチル)-3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピンを、まず1,3-プロパンジオールに0.25当量のナトリウムを加えることにより10当量のジオールのアルコキシ溶液を調製して合成した。次いで、図2に示すとおり、DMF中の1.5M ProDOT(CH₂Br)₂溶液を加えた。この最少量のDMFを加えずに行った初期の試みは失敗したため、反応が進むためにはDMFが必要である。10当量過剰の1,3-プロパンジオールアルコキシドにより、8員環よりもジオールが確実に生成した。ジオールに対して0.25当量のナトリウムの添加により、高濃度のモノアルコキシドが生じ、ジアルコキシドはほとんど生成しないと思われる。反応はTLCにより評価して48時間で完了し、ジオールをカラムクロマトグラフィで精製した。ヘキサ酸塩化アシル（4当量）を塩化メチレンおよびトリエチルアミン中のProDOT(CH₂OC₃H₆OH)溶液に加えた。1時間後、反応が完了し、後処理後、黄色油状物をカラムクロマトグラフィで精製して、ProDOT(CH₂OC₃H₆OC(O)C₆H₁₃)₂、3,3-ビス(3-ヘプタノイルオキシプロポキシメチル)-3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピンを澄明油状物で得た。

【0037】

実施例3

ProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂)を、図3に示すとおり、類似の方法を用いて合成した。アルコール、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロパン-1,3-ジオールを最少量のDMFに溶解した。次いで、ナトリウム（0.25当量）を加え、100 で1時間加熱して溶解した。次いで、DMF中のProDOT(CH₂Br)₂の1.5M溶液を加え、終夜加熱した。24時間後、TLCで見られるとおり、出発原料は完全に変換された。水を反応フラスコに加え、TLCプレート上で抽出物の紫外吸収を観察することにより生成物の存在をモニターしながら、生成物を5回抽出した。5回抽出後、塩化メチレンのUV吸収は最小限であった。ProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂)を精製して澄明油状物を得、これを6当量のヘキサ酸塩化アシルに供し、1時間後、反

10

20

30

40

50

応は完了した。

【 0 0 3 8 】

実施例4

エステル置換PProDOTを、図4に示すとおり、FeCl₃を用いての酸化的重合により合成した。FeCl₃/NO₂Me溶液を単量体/CHCl₃溶液に加えることにより反応を実施し、添加中に色が澄明から緑色を経て黒色に変化した。反応を酸性環境中でのエステルの加水分解を最小限にとどめるために室温で1時間だけ行った。ヒドラジンはポリマーを還元し、ただちに色が黒色から明るい蛍光赤色に変わった。オリゴエーテルおよびエステルポリマーのトルエンの光ルミネセンス量子効率を表1に示す。次いで、クロロホルムを加え、赤色溶液を1 M HClで洗浄して、酸化剤を除去した。溶媒を除去し、得られた紫色固体をクロロホルムに再度溶解し、メタノール中で沈澱させた。ろ過により純粋なポリマーを得、これはトルエンおよびTHFならびに酢酸エチルなどの一般的溶媒に可溶性である。

【 0 0 3 9 】

(表1) トルエン中のポリマー溶液の吸光度および光ルミネセンススペクトルから取ったピークならびに量子効率

	$\lambda_{(\text{吸光度})}$	$\lambda_{(\text{fl})}$	ϕ_{fl}
PProDOT(CH ₂ OC(O)C ₆ H ₁₃) ₂	535	604, 656	0.24
PProDOT(CH ₂ OC ₃ H ₆ OC(O)C ₅ H ₁₁) ₂	538	602, 652	0.30
ProDOT(CH ₂ OCH ₂ C(CH ₃)(CH ₂ OC(O)C ₅ H ₁₁) ₂) ₂	531	595, 645	0.32

【 0 0 4 0 】

実施例6

ProDOT(CH₂OC₃H₆OC(O)C₅H₁₁)₂ およびProDOT(CH₂OC₃H₆OC(O)C₅H₁₁)₂ のプロトンNMRスペクトルを図5に示す。ここでも、単量体とポリマーとの間の主要な差はチエニルプロトンシグナル(a)がないこと、およびポリマースペクトルのピークの広幅化である。ProDOT架橋上のプロトン(b)は単量体に比べてポリマーでは0.15ppm反遮蔽され、シグナルはエステル酸素に結合したメチレンプロトン(f)と重なる。3.50ppmのアルコキシメチレンプロトン(cおよびd)はポリマーおよび単量体の両方で互いに重なり、ポリマースペクトルでは3.6ppmに肩があり、プロピレン環の隣のメチレンプロトン(c)の低磁場シフトを示すものである。2.3、1.9、1.6、1.3、および0.9ppmのメチレンプロトン(それぞれ、g、e、h、i、j)は単量体のスペクトルで予想されたとおり分裂パターンを示し、これらはポリマーと同じ周波数に見られるが、分解はしない。高磁場シフトはポリマー主鎖に最も近いプロトンで最も明白である。重水素化クロロホルムからの水に対応するピークは1.5ppmで、メチレンプロトン(e)からの多重線の近くに見られる。

【 0 0 4 1 】

実施例7

合成したすべてのポリマーの分子量をポリスチレン標準に対するGPCにより推定し、表2に示す。数平均重合度の値(X_n)は環13から30個の間となる。沈澱による精製後の多分散性はすべて2よりも低く、すべて類似のPDI値を有していた。

【 0 0 4 2 】

(表2) オリゴエステル置換PProDOTのGPC分子量(g/mol)推定

	M_n	M_w	X_n	PDI
PProDOT(CH ₂ OC(O)C ₅ H ₁₁) ₂	9,000	13,300	20	1.5
PProDOT(CH ₂ OC ₃ H ₆ OC(O)C ₅ H ₁₁) ₂	12,300	19,300	24	1.6
ProDOT(CH ₂ OCH ₂ C(CH ₃)(CH ₂ OC(O)C ₅ H ₁₁) ₂) ₂	10,900	16,500	13	1.5

【 0 0 4 3 】

実施例8

すべてのポリマーの熱重量分析を、20 /分で50 から800 まで走査して実施した。すべての場合に150 未満では分解の証拠は認められなかった。重量低下の開始は290 から320 の間である。エステル置換基は熱では切断されないが、むしろポリマーが持続的に分解した。10 /分で-150から100 までのDSC走査では、オリゴエーテル置換PProDOTの遷移はなかった。

【 0 0 4 4 】

実施例9

溶液吸光度および蛍光分光法をトルエン中のポリマーに対して行った。エステル置換PProDOTは、図6でPProDOT(CH₂OC(O)C₆H₁₃)₂について示すとおり、吸光度スペクトルでは分解されていないピーク一つ、光ルミネセンススペクトルでは2つのピークを示すにすぎなかった。ピークならびに量子効率を表3に示す。光ルミネセンススペクトルにおける微細構造は振電相互作用によるが、吸光度ピークはあまり理解されていない。量子効率はグリニャール複分解によって合成したポリマー（30～50%）に比べて一般に低く（25～30%）、おそらくはトルエンへの溶解性の差または鉄不純物による蛍光消光によると思われる。エステル置換PProDOT(CH₂OC(O)C₅H₁₁)₂は0.22～0.24の量子効率を示した。より嵩高いPProDOT(CH₂OC₃H₆OC(O)C₅H₁₁)₂およびPProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OC(O)C₅H₁₁)₂)₂はより高い量子効率を示したが、これはおそらくポリマー鎖の凝集が少ないことによると思われる。PProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OC(O)C₅H₁₁)₂)₂溶液は赤橙色で、鮮紅色の他のポリマーに比べて λ_{max} が5～10nm青色シフトしていた。

【 0 0 4 5 】

（表3）トルエン中のポリマー溶液の吸光度および光ルミネセンススペクトルから取ったピークならびに量子効率

	$\lambda_{(吸光度)}$	$\lambda_{(fl)}$	ϕ_{fl}
PProDOT(CH ₂ OC(O)C ₆ H ₁₃) ₂	535	604, 656	0.24
PProDOT(CH ₂ OC ₃ H ₆ OC(O)C ₅ H ₁₁) ₂	538	602, 652	0.30
PProDOT(CH ₂ OCH ₂ C(CH ₃)(CH ₂ OC(O)C ₅ H ₁₁) ₂) ₂	531	595, 645	0.32

【 0 0 4 6 】

実施例10

エステル置換PProDOTをトルエン溶液からITOコーティングしたガラススライド上に噴霧流延し、減圧下で乾燥し、次いで0.1M KOHメタノール溶液に浸漬し、60 で1時間加熱してエステル基を除去した。PProDOT(CH₂OC₃H₆OC(O)C₅H₁₁)₂およびPProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OC(O)C₅H₁₁)₂)₂の場合、溶液は半時間の加熱後に淡桃色に変わり、加水分解したポリマーのわずかな溶解性を示した一方で、PProDOT(CH₂OC(O)C₆H₁₃)₂は溶液を退色させなかった。すべてのポリマーの処理したフィルムは非極性溶媒、酢酸エチル、および水に不溶性であった。PProDOT(CH₂OC(O)C₆H₁₃)₂およびPProDOT(CH₂OC₃H₆OC(O)C₅H₁₁)₂の場合、ポリマーフィルムはメタノール分解後、同じ知覚可能な色のままの青紫色で、バンドギャップ1.8eVである。これに対し、PProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OC(O)C₅H₁₁)₂)₂溶液は噴霧流延により、2.0eVにすべての他のポリマーよりも高いバンドギャップを有し、 λ_{max} が541nmの、赤紫色のフィルムを生成する(a)。図7は、噴霧流延PProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OC(O)C₅H₁₁)₂)₂フィルムおよびPProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂)₂の電子スペクトルを示す。メタノール分解後、フィルムは色が青紫色に変化し、1.95eVのわずかに低いバンドギャップを有し、595および556nmに2つのピークを示して、エステル置換ポリマーのスペクトルに比べてかなり赤色シフトしている。次いで、フィルムを冷却し、メタノールで洗浄し、50 で減圧乾燥した。色の変化は、エステルが立体的な嵩高さのためにポリマーの有効な共役の長さを短縮していることを示唆するものである。これはエステルの除去により軽減

され、その結果バンドギャップが小さくなり(1.95eV)、電子スペクトルの赤色シフトが起こり、異なる知覚可能な色を生じる。

【0047】

実施例11

不溶性のアルコール置換ポリマーをIR分光法により特徴づけた。図8はエステルおよびアルコール置換ProDOTならびにポリマーのIRスペクトルを比較している。エステルはカルボニル伸縮に対応する 1740cm^{-1} の強い吸収を示す。このピークはけん化後に消失する一方で、 3350cm^{-1} のOH伸縮が現れ、固体状態でエステルがアルコールに完全に変換されていることを示している。エステルおよびアルコール置換ポリマーおよび単量体の間で、IRスペクトルには、チオフェン環のC-H伸縮に対応する 3110cm^{-1} のピーク消失以外、ほとんど変化は見られない。これは実質的分子重量のさらなる証拠である。

10

【0048】

実施例12

噴霧流延フィルムをけん化し、得られたアルコール置換PProDOTフィルムも特徴づけた。PProDOT($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13}$)₂、PProDOT($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11})_2$)₂、およびPProDOT($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$)₂は酸化状態と中性状態との間で可逆的に切り換えることができたが、PProDOT($\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11}$)₂、PProDOT($\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$)₂、およびPProDOT($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11})_2$)₂の酸化状態は水、炭酸プロピレン、およびアセトニトリルに溶解し、したがって試験しなかった。エステルおよびアルコール置換ポリマーの酸化型の溶解性は、非極性溶媒中の不溶性と共に、ポリマー発光ダイオードおよび光起電性装置などの電子装置の作成における正孔輸送層の加工にとって有利であり得る。

20

【0049】

PProDOT($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13}$)₂フィルムを、トルエン溶液から1.2Vでの定電位電着または噴霧流延のいずれかにより生成した。両方の型のフィルムの $E_{1/2}$ は約0.0Vであることが判明し、色は青紫色から透過性変わった。次いで、フィルムをメタノール中0.1M KOHに浸漬することにより処理し、60℃で1時間加熱した。冷却、フィルムのメタノール中での洗浄、およびアルゴン気流下での乾燥後、図9に示すとおり、フィルムをサイクリックボルタンメトリーで調べ、相対輝度パーセントを電流応答に重ね合わせて、変色と電流応答との間の関係を分析する。フィルムは暗青色の中性状態と透過性の酸化状態との間で切り換わり、(%Y)の相対輝度の変化は42%である。変色の開始は異常に低い-0.6Vの電位で起こり、類似のエステルポリマーまたは他のPProDOTよりもはるかに低い(5.3.1項参照)。これは広範囲の化学的環境およびジオール置換基によって影響を受ける有効な共役長を示すものである。レドックスプロセスは広く、 $E_{1/2}$ の割当てを困難にする。

30

【0050】

実施例13

分光電気化学を、図10に示すとおり、PProDOT($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13}$)₂の噴霧流延フィルムならびにPProDOT(CH_2OH)₂のフィルムに対して実施し、けん化プロセスが得られるポリマーの電子特性にどのように影響するかを調べた。2つのポリマー間で変化はほとんど見られない。中性ポリマーはいずれも1.8eVのバンドギャップおよび567nmの λ_{max} を有し、類似の微細構造を有する。酸化後、アルコール置換ポリマーはエステル置換ポリマーよりも300mV低い電位で変色し始める。これは図9に示す輝度およびサイクロボルタンメトリー試験と一致しており、電流応答の開始および変色は顕著に低い電位で起こる。

40

【0051】

実施例14

切り換え試験をエステルおよびアルコール置換ポリマーPProDOTフィルムに対してポリマーの λ_{max} で実施し、測定値を表4に示す。PProDOT($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13}$)₂およびPProDOT(CH_2OH)₂のコントラスト比は約60%で、切り換え時間は1秒未満であった。エステルポリマーの複合着色効率(CE)はアルコールポリマーよりも実質的に高く、これはPProDOT上の置換基のサイズを大きくすると複合着色効率が2から3倍高くなるとした他の研究と一致している。PProDOT($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11})_2$)₂も、切り換え時間ははるかに遅いにもか

50

かわらず、高い着色効率を有している。コントラスト比は低く、これは γ が広い場合に典型的に見られる。すべてのフィルムは、状態間で電気活性およびコントラストの実質的損失なく、20回を越えて切り換えることができた。

【 0 0 5 2 】

(表4) エステルおよびアルコール置換PProDOTのエレクトロクロミック特性

	% ΔT	t(s)	CE
PProDOT(CH ₂ C(O)OC ₆ H ₁₃) ₂	63	0.8	660
PProDOT(CH ₂ OH) ₂	57	0.9	396
PProDOT(CH ₂ OCH ₂ C(CH ₃)(CH ₂ OC(O)C ₅ H ₁₁) ₂) ₂	48	3.6	703

10

【 0 0 5 3 】

実施例15

アルコール置換PProDOTを、発光ポリマーとしてMEH-PPVを用いる発光ダイオードにおける正孔輸送層として試験した。まず、エステル置換PProDOTをITOコーティングしたガラススライド上に遠心流延した後、メタノール中のKOHで脱官能化し、メタノールで洗浄し、55℃で2時間減圧乾燥した。次いで、発光ポリマー、MEH-PPVを不溶性アルコール置換PProDOTフィルムの上に遠心流延し、図11に示すとおり装置を特徴づけた。PProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂)₂の薄膜について6Vで0.05%の外部量子効率を得、ここで電流量は180mA/cm²である。輝度は電圧の増大と共に上がり、10Vで650cd/m²の最大値に達することが判明した。これらの初期結果は、PProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂)₂がPLEDにおける正孔輸送層としての候補の可能性を示している。3つのアルコール置換PProDOTをすべてこの様式で試験し、PEDOT-PSSと比較した。すべての装置は類似の値を示し、輝度は30~40cd/m²、外部量子効率は0.3%の最大値に達した。このことは、これらのフィルムはポリマー発光ダイオードにおいて正孔輸送層として用いることができるとの考えを裏付けるものであり、直接比較によりPEDOT-PSSと同様に機能することが示されている。

20

【 0 0 5 4 】

実施例16

3,3-ビス(2,2-メチレン(ドデシル-カルボキシラート))-3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]-ジオキセピン [ProDOT(CH₂CO₂C₁₂H₂₅)₂] の合成を、図12に示すとおり、3,3-ビス(プロモメチル)-3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピン (ProDOT(CH₂Br)₂) から3段階で行った。

30

【 0 0 5 5 】

第1段階において、ProDOT(CH₂Br)₂ (6g、17.5mmol) およびシアン化ナトリウム (2.6g、52.6mmol) を、冷却器を備えた250mLの三頸フラスコにアルゴン雰囲気下で加えた。次いで、無水DMF (50mL) をフラスコにカニューレから移し、混合物を115℃で24時間撹拌した。室温まで冷却後、反応混合物を水 (200mL) に注ぎ、ジクロロメタンで3回 (3×80mL) 抽出し、有機相を水で3回 (3×50mL) 洗浄し、Mg₂SO₄で乾燥した。ジクロロメタンをロータリーエバポレーションで除去し、得られた黄色油状物を、順相シリカクロマトグラフィカラムに溶離剤としてジクロロメタン/石油エーテル (4:0.5) を用いて導入した。溶媒除去後、生成物3,3-ビス(シアノメチル)-3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]-ジオキセピンProDOT(CH₂CN)₂をエタノールに再度溶解し、溶出物混合物のロータリーエバポレーション後に白色結晶固体として収率56パーセントで得た。

40

【 0 0 5 6 】

第2段階において、ProDOT(CH₂CN)₂ (50mg、0.183mmol) を、冷却器を備えた250mLの三頸フラスコに加えた。水酸化ナトリウムの溶液 (水/エチレングリコール (1:1) 中2M) をフラスコに注ぎ、混合物を107℃で12時間撹拌した。室温まで冷却後、HClの溶液 (水中0.5M) を用いて混合物をpH約3~4に調節した。次いで、混合物をエーテルで3回 (3×40mL) 抽出し、有機相を水で3回 (3×30mL) 洗浄し、Mg₂SO₄で乾燥した。エーテルをロータリーエバポレーションで除去し、得られた黄色油状物を、順相シリカクロマトグラフィカラ

50

ムに溶離剤として純粋な酢酸エチルを用いて導入した。酢酸エチル除去後、生成物ProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)₂を固体として単離した。

【0057】

ProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)₂を、ProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)₂ (0.500g、1.78mmol)と1-ドデカノール (1.37g、7.35mmole)とを無水ジクロロメタン (50mL)中の1-エチル-3-(3'ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド (2.1g)およびジメチルアミノピリジン (1.34g)を用いて室温で3時間縮合させて生成した。生成物ProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)₂を順相シリカクロマトグラフィでヘキサノール/酢酸エチル (6:1) 溶出により単離し、ProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)₂を収率98パーセントで回収した (1.1g、1.74mmole)。

【0058】

10

実施例17

ProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)₂およびProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)₂を電気化学的に重合してそれぞれPProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)₂およびPProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)₂のフィルムを得、これに対して図13に示すとおり分光電気化学を実施した。2つのポリマー間に差はほとんど見られない。中性PProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)₂のスペクトルで約620nmに中性PProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)₂の二番目のピークが弱い肩として観察される以外は、中性ポリマーはいずれも1.8eVのバンドギャップおよび約572nmの λ_{max} を有し、類似の微細構造を有する。

【0059】

本発明をその好ましい具体的態様と共に記載してきたが、前述の記載ならびにその後の実施例は例示を意図しており、本発明の範囲を限定するものではないことが理解されるべきである。本発明の範囲内の他の局面、利点および改変は、本発明が属する技術分野の当業者には明らかであると思われる。

20

【図面の簡単な説明】

【0060】

図面には現在好ましい態様を示されるが、本発明は示される厳密な配列および手段に限定されないことが理解される。

【0061】

【図1】図1は、ProDOT(CH_2Br)₂をカルボン酸で置換することによるエステル置換ProDOT、およびProDOT($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{Et}$)₂をけん化することによるProDOT(CH_2OH)₂の合成を示す図である。

30

【図2】図2は、ウィリアムソンエーテル化とその後のアシル化によるProDOT($\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11}$)₂の合成を示す図である。

【図3】図3は、ウィリアムソンエーテル化とその後のアシル化によるProDOT($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11})_2$)₂の合成を示す図である。

【図4】図4は、酸化的重合によるエステル置換PProDOTの合成を示す図である。

【図5】図5は、ProDOT($\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11}$)₂およびPProDOT($\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11}$)₂の¹H NMRスペクトルである。

【図6】図6は、PProDOT($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13}$)₂のUV-vis吸光度および蛍光発光スペクトルである。

【図7】図7は、ProDOT($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11})_2$)₂のPProDOT($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$)₂へのUV-vis分光法およびUV-vis分光法によるそれらの特徴づけである。

40

【図8】図8は、(ProDOTおよびPProDOTエステル)および(ProDOTおよびPProDOTアルコール)のIRスペクトルである。

【図9】図9は、0.1M TBAPF₆/PC中のPProDOT(CH_2OH)₂のフィルムのサイクリックボルタメトリーおよび比色法による特徴づけを介しての輝度を示す図である。

【図10】図10は、Fc/Fc⁺に対する様々な電位でのPProDOT($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13}$)₂およびPProDOT(CH_2OH)₂分光電気化学の特徴づけを示す図である。

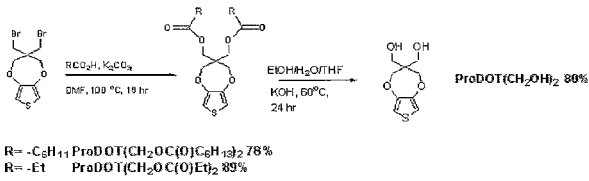
【図11】図11は、電圧に対する輝度、電流密度および量子効率パーセントによるITO/PProDOT($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$)₂/MEH-PPV/Ca/Al装置の特徴づけを示す図である。

【図12】図12は、ProDOT($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)₂の合成を示す図である。

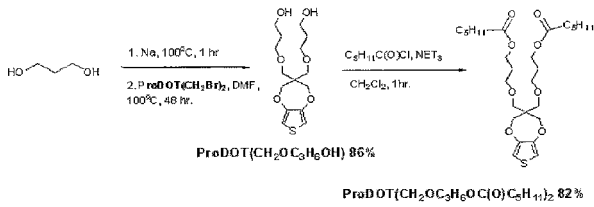
50

【図13】 図13は、Fc/Fc⁺に対する様々な電位でのPProDOT(CH₂CO₂C₁₂H₂₅)₂ (上) および PProDOT(CH₂CO₂H)₂ (下) の分光電気化学的特徴づけを示す図である。

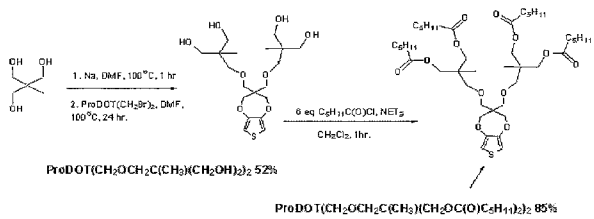
【図1】



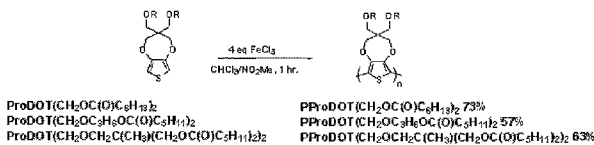
【図2】



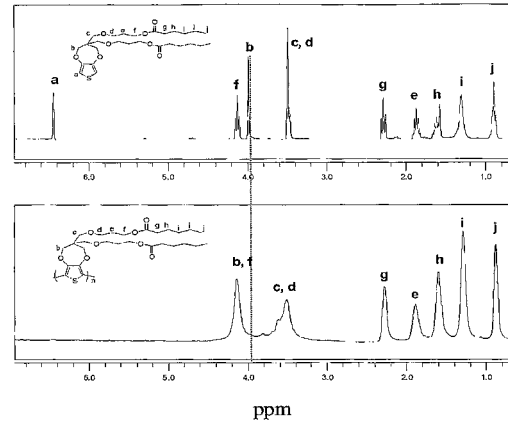
【図3】



【図4】

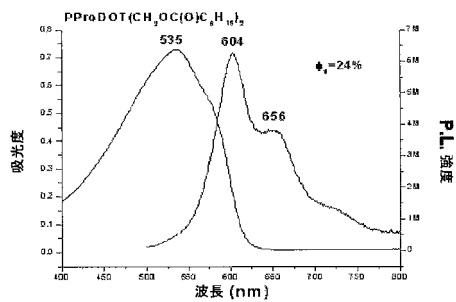


【図5】



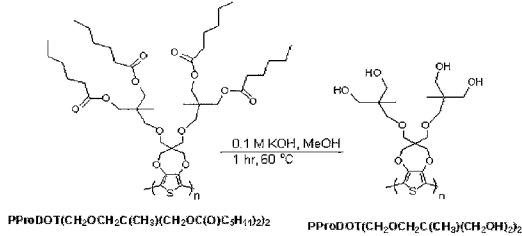
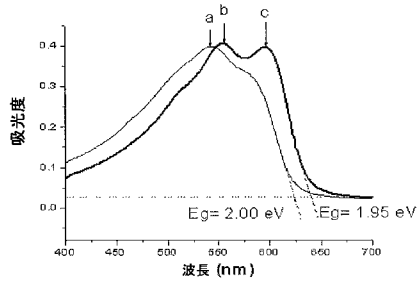
(上)ProDOT(CH₂OC₂H₅OC(O)C₆H₁₁)₂ および (下) PProDOT(CH₂OC₂H₅OC(O)C₆H₁₁)₂ の ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)

【図6】



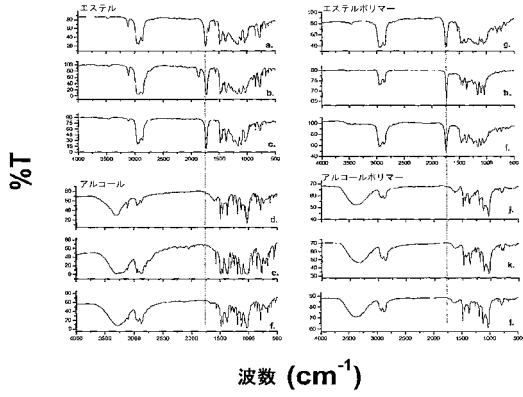
PProDOT(CH₂OC(O)C₆H₁₃)₂ のトルエン溶液の蛍光発光スペクトル (右) に重ね合わせたUV-vis吸光度スペクトル (左)

【 図 7 】



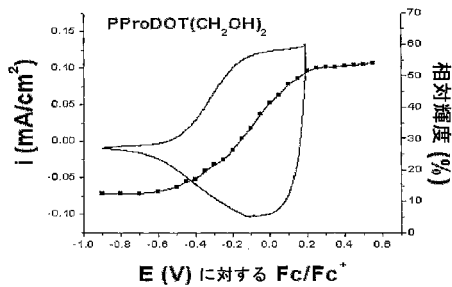
ProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OC(O)C₆H₁₃)₂)₂ の噴霧流延フィルム (細線、a = λ_{max} = 541 nm) およびフィルムを 0.1 M KOH により 60°C で 1 時間処理した後、冷却し、メタノール洗浄し、50°C で 4 時間減圧乾燥して PProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂)₂ を生成したフィルム (太線、b = 556 nm、c = 597 nm) の UV-vis スペクトル

【 図 8 】



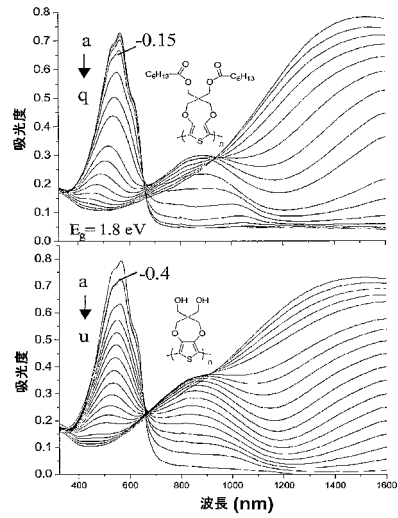
KBr プレート上のフィルム (エステル) または圧縮ペレット (アルコール) の IR 分光法
 a.) ProDOT(CH₂OC(O)C₆H₁₃)₂, b.) ProDOT(CH₂OC₂H₅OC(O)C₆H₁₁)₂,
 c.) ProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OC(O)C₆H₁₁)₂), d.) ProDOT(CH₂OH)₂,
 e.) ProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂, f.) ProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂,
 g.) PProDOT(CH₂OC(O)C₆H₁₃)₂, h.) PProDOT(CH₂OC₂H₅OC(O)C₆H₁₁)₂,
 i.) PProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OC(O)C₆H₁₁)₂), j.) PProDOT(CH₂OH)₂,
 k.) PProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂, l.) ProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂.

【 図 9 】



0.1 M TBAPF₆/PC 中の PProDOT(CH₂OH)₂ のフィルムの相対強度に重ね合わせたサイクリックボルタンメトリー (20 mV/s)

【 図 10 】



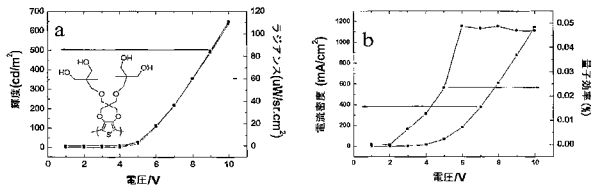
上：下記の電位での PProDOT(CH₂OC(O)C₆H₁₃)₂ の噴霧流延フィルムの分光電気化学：

Fe/Fe⁺ に対する a) -0.6, b) -0.25, c) -0.2, d) -0.15, e) -0.1, f) -0.05, g) 0.0, h) 0.05, i) 0.10, j) 0.15, k) 0.20, l) 0.25, m) 0.30, n) 0.35, o) 0.40, p) 0.45, q) 0.5 V。

下：下記の電位での PProDOT(CH₂OH)₂ の分光電気化学：

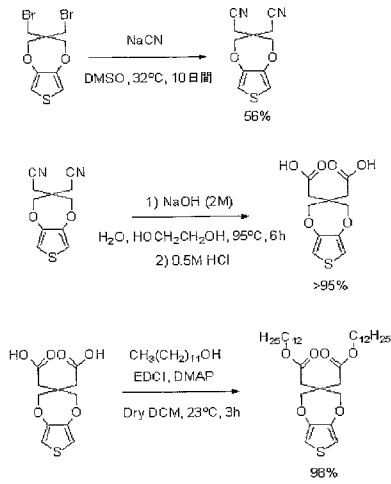
Fe/Fe⁺ に対する a) -0.9, b) -0.4, c) -0.35, d) -0.30, e) -0.25, f) -0.20, g) -0.15, h) -0.10, i) -0.05, j) 0.0, k) 0.05, l) m) 0.10, n) 0.15, o) 0.20, p) 0.25, q) 0.30, r) 0.35, s) 0.40, t) 0.45, u) 0.5 V。

【 図 1 1 】

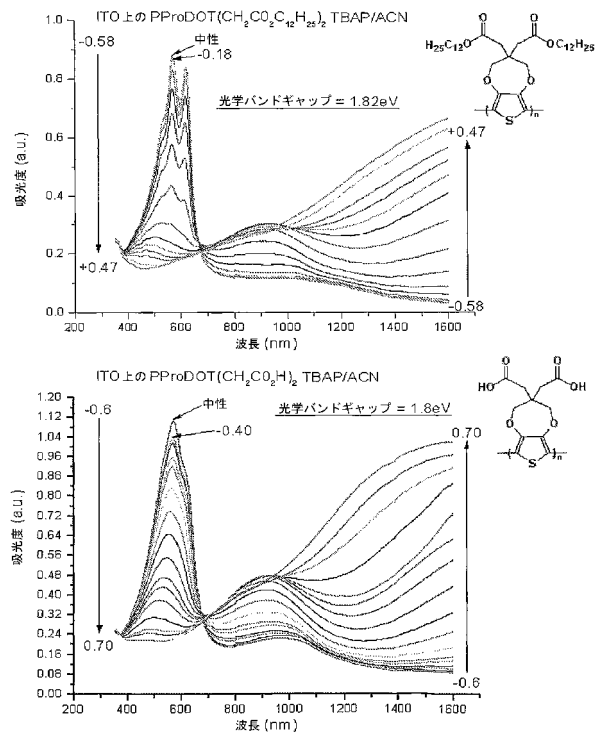


ITO/PProDOT(CH₂OCH₂C(CH₃)(CH₂OH)₂)/MEH-PPV/Ca/Al 装置の電圧に対する (a) 輝度および (b) 電流密度および量子効率パーセント

【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100130845
弁理士 渡邊 伸一
- (74)代理人 100142929
弁理士 井上 隆一
- (74)代理人 100114340
弁理士 大関 雅人
- (72)発明者 レイノルド ジョン ロバート
アメリカ合衆国 フロリダ州 ゲインズビル ノースウエスト 第24 プレイス 3645
- (72)発明者 リーブス ベンジャミン デニス
アメリカ合衆国 モンタナ州 グレイト フォールズ 第2 アベニュー ノース 2012

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 特開2004-307479(JP,A)
特開2005-191126(JP,A)
特開2005-179359(JP,A)
特開2003-137982(JP,A)
特開2002-241383(JP,A)
特開2002-134363(JP,A)
HA,Y. et al, Conductivity tuning of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) through side-group cleavage, Synth Met, 2004年, Vol.144, No.1, p.101-105
REEVES,B.D. et al, Spray Coatable Electrochromic Dioxythiophene Polymers with High Coloration Efficiencies, Macromolecules, 2004年, Vol.37, No.20, p.7559-7569

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00-61/12
CAplus/REGISTRY(STN)